

УДК 539.193:539.194

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КОМПЛЕКСАХ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II)**© 2007 Л.Н. Мазалов<sup>1,2</sup>, С.В. Трубина<sup>1,2\*</sup>, Н.А. Крючкова<sup>1</sup>, О.А. Тарасенко<sup>1</sup>, С.В. Трубин<sup>1</sup>, Г.И. Жаркова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 2 ноября 2006 г.

Работа посвящена экспериментальному (рентгеноэлектронному) и теоретическому исследованию характера распределения электронной плотности в комплексах  $\beta$ -дикетонатов Pd(II). Данные об электронном строении (эффективные заряды, энергии внутренних уровней) сопоставлены с термодинамическими параметрами (термическая стабильность, энтальпия парообразования) исследованных соединений. Показано, что в молекулярных кристаллах  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) летучесть комплексов и энтальпия парообразования  $\Delta H_T^0$  зависят не только от ван-дер-ваальсовых, но и от электростатических взаимодействий молекул в кристалле.

**Ключевые слова:** рентгеноэлектронная спектроскопия,  $\beta$ -дикетонаты Pd(II), электронное строение и термодинамические свойства комплексов.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время летучие  $\beta$ -дикетонаты металлов с общей формулой  $M(R^1COCHCOR^2)_n$  (M — металл, R — концевые заместители) широко применяются для решения различных технологических задач, связанных с выделением чистого металла в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD — metal-organic chemical vapor deposition). В этой связи важнейшими свойствами данных соединений являются летучесть и ее зависимость от особенностей электронного строения соответствующих комплексов. Известно [ 1 ], что стандартные термодинамические параметры парообразования энтальпия  $\Delta H_T^0$  и энтропия  $\Delta S_T^0$  определяются природой концевых заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> в лиганде. В работах [ 2, 3 ] проведено исследование термической устойчивости комплексов Pd(II) на основе  $\beta$ -дикетонатов с различными концевыми заместителями. Показано, что термодинамические параметры фазового перехода кристалл—пар зависят от энергии ван-дер-ваальсового межмолекулярного взаимодействия комплексов  $\beta$ -дикетонатов в кристаллах. Энергия межмолекулярных взаимодействий, в свою очередь, зависит от характера распределения электронной плотности в молекуле [ 4—6 ].

Рентгеноэлектронные спектры позволяют получать сведения о зарядовом состоянии атомов, входящих в состав изучаемой молекулы, и проследить изменение характера распределения электронной плотности по атомам соединения в зависимости от природы концевых групп лигандов [ 7—9 ]. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение особенностей распределения электронной плотности в соединениях  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) и сопоставление данных об электронном строении (эффективный заряд, энергия внутренних уровней) с термодинамическими параметрами (энтальпия парообразования  $\Delta H_T^0$ , термическая

\* E-mail: svt@che.nsk.su

стабильность) исследуемых соединений. В качестве концевых радикальных групп  $R^1$  и  $R^2$  рассмотрены заместители: hfac ( $R^1 = R^2 = CF_3$ ); ptfac ( $R^1 = C(CH_3)_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ); btfac ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ); dmp ( $R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$ ); dbm ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ); bac ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ); асас ( $R^1 = R^2 = CH_3$ ).

#### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В настоящей работе с целью изучения характера распределения электронной плотности на атомах комплексов  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) были получены рентгеноэлектронные спектры Pd $3d_{3/2,5/2}$ , C1s, O1s, F1s атомов, входящих в состав соединений (рис. 1). Спектры изучали на рентгеноэлектронном спектрометре VG-Microtech при комнатной температуре и давлении остаточных газов  $10^{-7}$  Торр, энергия пропускания энергоанализатора составляла 50 эВ. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновскую трубку с алюминиевым анодом ( $h\nu = 1486$  эВ) в режиме работы  $U = 10$  кВ,  $I = 20$  мА. Энергетическую калибровку спектрометра осуществляли по положению фотоэлектронных пиков остовных уровней Au $4f_{7/2}$  (84,0 эВ) и Cu $2p_{3/2}$  (932,7 эВ). Учет фона проводили по методу Ширли [10]. Разложение спектров на составляющие осуществляли в программе XPS PEAK 4.1. Форму линий аппроксимировали смесью лоренц-гауссовых функций (см. рис. 1). Энергетическое положение максимумов спектральных линий определяли с точностью до 0,2 эВ.

Модельные теоретические расчеты электронной структуры ряда комплексов  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) (рис. 2) выполнены с помощью пакета квантовохимических программ Jaguar, v.6.5 [11] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисов LACVP G\*\* и 3-21G\*. Оптимизацию геометрических параметров соединений выполняли на основании кристаллографических данных [12], при этом межатомные расстояния и валентные углы получены с точностью 0,05—0,07 Å

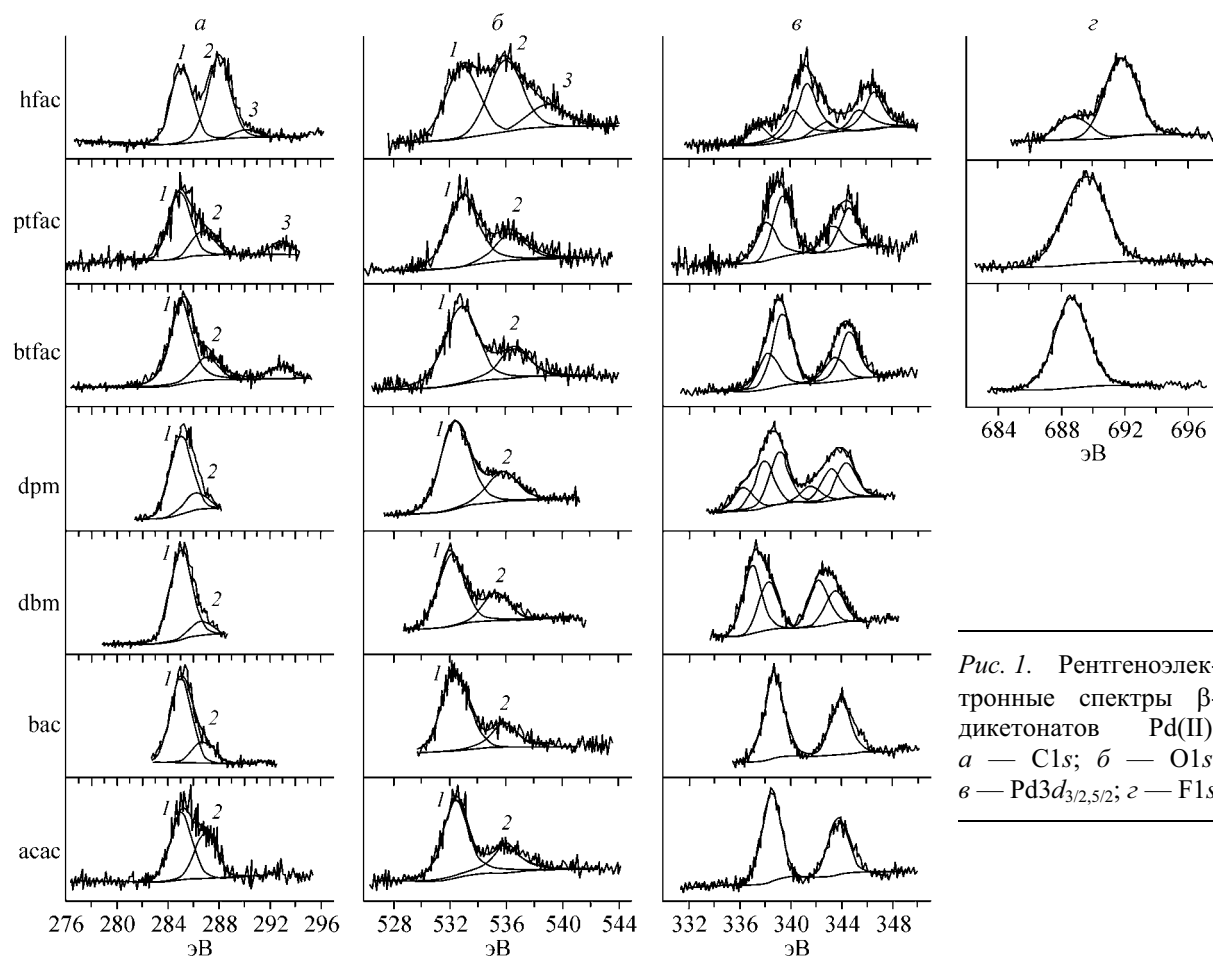
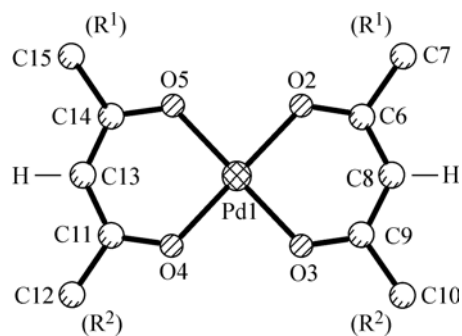


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры  $\beta$ -дикетонатов Pd(II): а — C1s; б — O1s; в — Pd $3d_{3/2,5/2}$ ; г — F1s

Рис. 2. Структурная схема и нумерация атомов в молекулах  $\beta$ -дикетонатов Pd(II)

и 1,5° соответственно. В рамках проведенных теоретических расчетов были вычислены энергия внутренних уровней и эффективный заряд (NBO-заряд) атомов, входящих в состав комплексов (табл. 1). Распределение зарядов приведено на рис. 3.



**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ**

Разложение экспериментальных рентгеноэлектронных спектров на компоненты проводили с учетом стехиометрического состава изучаемых соединений, а также результатов модельных

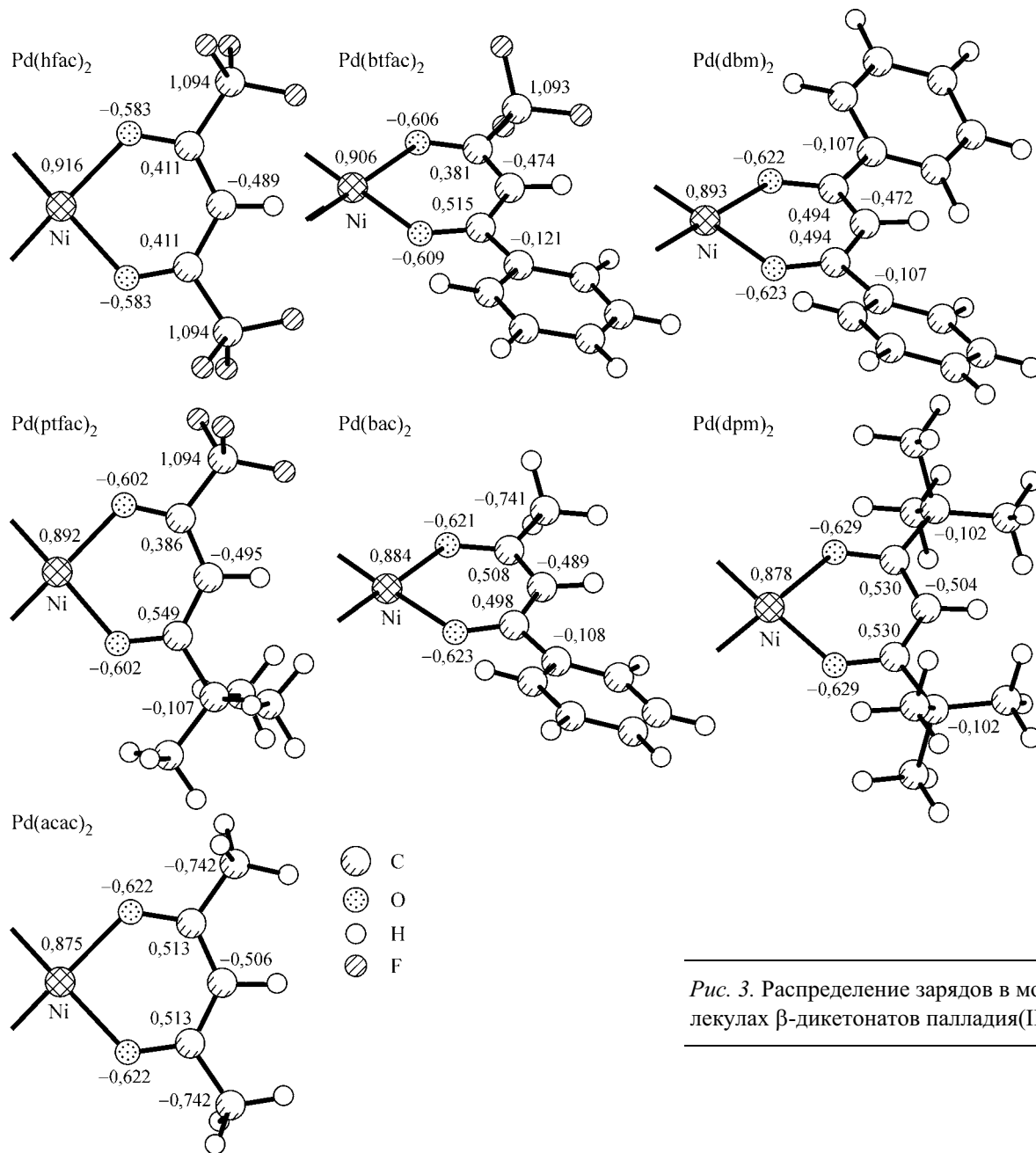


Рис. 3. Распределение зарядов в молекулах  $\beta$ -дикетонатов палладия(II)

Т а б л и ц а 1

Теоретические значения энергии связи основных уровней ( $E$ , эВ) и эффективные заряды на атомах углерода, кислорода и палладия

Комплекс	C1s			O1s		Pd 3d		F1s		
	Группа*	$E$	Заряд $q$	$E$	Заряд $q$	$E$	Заряд $q$	$E$	Заряд $q$	
Pd(hfac) <sub>2</sub>	1	CH	278,2	-0,489	522,8	-0,583	343,9	0,916	672,9	-0,35
	2	CO	280,8	0,411						
	3	CF <sub>3</sub>	284,5	1,094						
Pd(ptfa) <sub>2</sub>	1	CH	277,2	-0,495	521,8	-0,602	343,1	0,892	672,5	-0,35
		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	278,0	-0,107						
	2	CO	286,7	0,386; 0,549						
Pd(btfa) <sub>2</sub>	1	CH	277,3	-0,474	521,8	-0,606	343,0	0,906	672,5	-0,35
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	277,8	-0,121						
	2	CO	280,0; 279,9	0,381; 0,515						
Pd(dpm) <sub>2</sub>	1	CH	276,4	-0,504	521,0	-0,629	342,3	0,878		
		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	277,5	-0,102						
	2	CO	279,1	0,530						
Pd(dbm) <sub>2</sub>	1	CH	276,6	-0,472	521,1	-0,622	342,6	0,893		
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	277,4	-0,107						
	2	CO	279,3	0,494						
Pd(bac) <sub>2</sub>	1	CH	276,6	-0,489	521,1	-0,621	342,3	0,884		
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	277,4	-0,108						
		CH <sub>3</sub>	277,0	-0,741						
Pd(acac) <sub>2</sub>	2	CO	279,3	0,498; 0,508	521,1	-0,622	342,4	0,875		
	1	CH	276,6	-0,506						
		CH <sub>3</sub>	277,0	-0,742						
	2	CO	279,3	0,513						

\* Номер группы соответствует номеру компоненты разложения 1s-спектров углерода на рис. 1.

теоретических расчетов энергии внутренних уровней и эффективного заряда на атомах комплексов. Анализ структуры молекул (см. рис. 2 и 3) показывает, что в случае симметричных β-дикетонатов Pd(acac)<sub>2</sub>, Pd(dpm)<sub>2</sub>, Pd(hfac)<sub>2</sub> и Pd(dbm)<sub>2</sub> в хелатном комплексе имеются три группы атомов углерода: 1) (C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>), (C<sub>11</sub>, C<sub>14</sub>); 2) (C<sub>8</sub>), (C<sub>13</sub>); 3) (C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>), (C<sub>15</sub>, C<sub>12</sub>); и одна группа атомов кислорода 4) (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>), (O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub>), зарядовые состояния которых могут различаться. В табл. 1 приведены теоретические оценки энергии C1s-уровней для соответствующих групп атомов углерода в изучаемых комплексах. Во всех рассматриваемых случаях можно ожидать, что экспериментальный спектр C1s должен состоять, по меньшей мере, из трех компонент, отвечающих соответствующим углеродным группам.

В случае несимметричных комплексов Pd(btfa)<sub>2</sub>, Pd(ptfa)<sub>2</sub> и Pd(bac)<sub>2</sub>, как показывают данные табл. 1, энергия C1s-уровней первой группы [(C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>); (C<sub>11</sub>, C<sub>14</sub>)] мало чувствительна к асимметрии заместителей (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>). Разница энергий соответствующих 1s-уровней атома углерода изменяется в пределах нескольких сотых долей электрон-вольта. Изменение числа спектральных компонент в изучаемых спектрах углерода может быть обусловлено только различиями энергий C1s для атомов [(C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>); (C<sub>15</sub>, C<sub>12</sub>)], входящих в состав радикальных групп R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальная энергия связи основных уровней атомов углерода, кислорода и палладия, эВ

Комплекс	Концевой радикал	Группа комплексов**	C1s		O1s		Pd			F1s
							3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>		
Pd(hfac) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = CF <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = CF <sub>3</sub>	III	1*	285,0	1*	532,8	1*	337,6	342,8	688,7 691,8
			2	287,9	2	536,0	2	340,3	345,5	
			3	290,0	3	538,9	3	341,3	346,6	
Pd(ptfac) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = CF <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	II	1	285,0	1	533,0	1	338,2	343,4	688,2 689,9
			2	286,7	2	536,3	2	339,4	344,6	
			3	293,0						
Pd(btfac) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = CF <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	II	1	285,0	1	532,8	1	338,3	343,5	688,6
			2	287,0	2	536,6	2	339,4	344,6	
			3	292,9						
Pd(dpm) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	I	1	285,0	1	532,5	1	336,3	341,5	
			2	286,1	2	535,8	2	337,9	343,2	
			3				3	339,1	344,4	
Pd(dbm) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R <sup>2</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I	1	285,0	1	532,1	1	336,9	342,2	
			2	286,6	2	535,3	2	338,3	343,6	
Pd(bac) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I	1	285,0	1	532,4	1	338,7	344,0	
			2	286,7	2	535,8				
Pd(acac) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	I	1	285,0	1	532,4	1	338,5	343,8	
			2	286,9	2	535,9				
Pd металл.							1	335,6	340,8	
							2	337,6	342,9	

\* Номер отвечает компоненте разложения соответствующего спектра на рис. 1, 4.

\*\* Комплексы разбиты на группы по количеству фторметильных групп в концевых радикалах.

Используя теоретические предсказания возможного числа компонент в спектрах углерода и кислорода, а также тот факт, что интенсивность компонент пропорциональна числу соответствующих атомов, экспериментальные спектры были разложены на отдельные составляющие (см. рис. 1). Полуширина отдельных компонент спектров углерода была фиксирована (2 эВ). Учет зарядки образцов проводили по наиболее интенсивному низкоэнергетическому пику (285,0 эВ), который был отнесен к углеводородным группам CH, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Максимумы с энергией связи в спектре углерода, лежащие в интервале 286,0—287,0 эВ, были отнесены к атомам углерода [(C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>); (C<sub>11</sub>, C<sub>14</sub>)] первой группы (табл. 2). Максимумы с энергией связи 292,9—293,0 эВ соответствуют углероду в группе CF<sub>3</sub>.

**Спектры кислорода.** Наиболее интенсивная низкоэнергетическая компонента с энергией связи 532,0—533,0 эВ отнесена к атомам кислорода, связанным с атомом металла Pd (см. табл. 2). Линия в области энергий 535,3—536,5 эВ была отнесена к кислороду, адсорбированному на поверхности образца.

**Спектры фтора.** Спектры F1s представляют собой одиночные линии с максимумом в области 688,0—689,0 эВ (см. рис. 1). Экспериментальные значения энергии спектральных линий F1s для комплексов, в состав которых входят группы CF<sub>3</sub>, представлены в табл. 2.

Количественный анализ проводили по интегральным интенсивностям линий РФЭС, скорректированных с учетом коэффициентов атомной чувствительности (ASF) для спектрометра VG-Microtech. Был проведен также расчет относительной атомной концентрации и процентного содержания компонент в спектрах углерода и кислорода. В табл. 3 наряду с показателями атомной концентрации представлены данные стехиометрического состава. Количественный

Количественный анализ состава комплексов β-дикетонатов Pd на основе рентгеноэлектронных спектров

Комплекс	С				О			
	Значения из экспериментальных РФЭ спектров			Данные формулы	Значения из экспериментальных РФЭ спектров			Данные формулы
	Группа атомов	Стехиометрия	Содержание атомов, %	Стехиометрия	Группа атомов	Стехиометрия	Содержание атомов, %	Стехиометрия
Pd(ptfac) <sub>2</sub>	CH, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,9	62,5	10,0	ОС Адсорб. О	4,4	68,7	4,0
	CO	3,6	25,0	4,0				
	CF <sub>3</sub>	1,8	12,5	2,0				
Pd(btfac) <sub>2</sub>	CH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15,0	70,0	14,0	ОС Адсорб. О	4,1	67,0	4,0
	CO	4,3	20,0	4,0				
	CF <sub>3</sub>	2,1	10,0	2,0				
Pd(dpm) <sub>2</sub>	CH, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18,2	81,8	18,0	ОС Адсорб. О	3,9	69,3	4,0
	CO	4,0	18,2	4,0				
Pd(dbm) <sub>2</sub>	CH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	31,7	86,7	26,0	ОС Адсорб. О	4,0	66,2	4,0
	CO	4,9	13,3	4,0				
Pd(bac) <sub>2</sub>	CH, CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	17,5	80,0	16,0	ОС Адсорб. О	4,7	71,9	4,0
	CO	4,4	20,0	4,0				
Pd(acac) <sub>2</sub>	CH, CH <sub>3</sub>	6,2	59,9	6,0	ОС Адсорб. О	4,8	69,2	4,0
	CO	4,1	40,1	4,0				

анализ комплекса Pd(hfac)<sub>2</sub> выполнить не удалось вследствие разрушения соединения во время эксперимента под действием рентгеновского излучения.

**Спектры палладия Pd3d<sub>3/2, 5/2</sub>.** Известно, что в процессе сублимации в вакууме комплексов β-дикетонатов возможно их разложение [13, 14]. При этом наименее устойчивыми в изучаемом ряду комплексов являются соединения с трифторметильными заместителями в лиганде. Так, Pd(hfac)<sub>2</sub> выделяет в газовую фазу свободные лиганды уже при 20 °С, в то время как Pd(acac)<sub>2</sub> начинает разлагаться при температуре 100 °С. Масс-спектрометрическое исследование процессов распада комплексов в газовой фазе показывает, что возможны несколько путей распада с образованием легких газообразных молекулярных продуктов и радикалов, а также твердых продуктов, содержащих атомы металла [14, 15]. В результате процессов распада комплексов происходит образование нестабильных металлосодержащих частиц. Эти частицы, в свою очередь, могут распадаться с выделением атома металла или других стабильных металлосодержащих форм.

В этой связи полученные экспериментальные спектры анализировали с точки зрения наличия различных химических форм атома палладия. С этой целью спектры разлагали на отдельные возможные составляющие, энергетическое положение которых сопоставляли с энергией соответствующих линий, отвечающих известным соединениям палладия [7, 16].

**Pd металлический.** Для оценки энергетического положения отдельных компонент в спектрах Pd3d<sub>3/2, 5/2</sub> изучаемых комплексов был получен спектр Pd3d<sub>3/2, 5/2</sub> малодисперсного металлического палладия. Согласно проведенным измерениям, основной пик (1, рис. 4, з), соответствующий металлическому палладию, имеет энергию связи 335,5 эВ (см. табл. 2), что хорошо согласуется с литературными данными (335,7—335,8 эВ) [7, 16]. В спектре металлического палладия наблюдается также малоинтенсивная коротковолновая компонента (2) с энергией ~337,6 эВ, которая может быть отнесена, согласно данным [16], к оксидным формам палладия PdO и PdO<sub>2</sub>, для которых E ~ 337,0 эВ. Экспериментальная ширина компонент наблюдаемого дублета составляет ΔE = 1,8 эВ, междублетное расстояние ~5,3 эВ, отношение интенсивностей дублета I<sub>3/2</sub>/I<sub>5/2</sub> = 1,45.

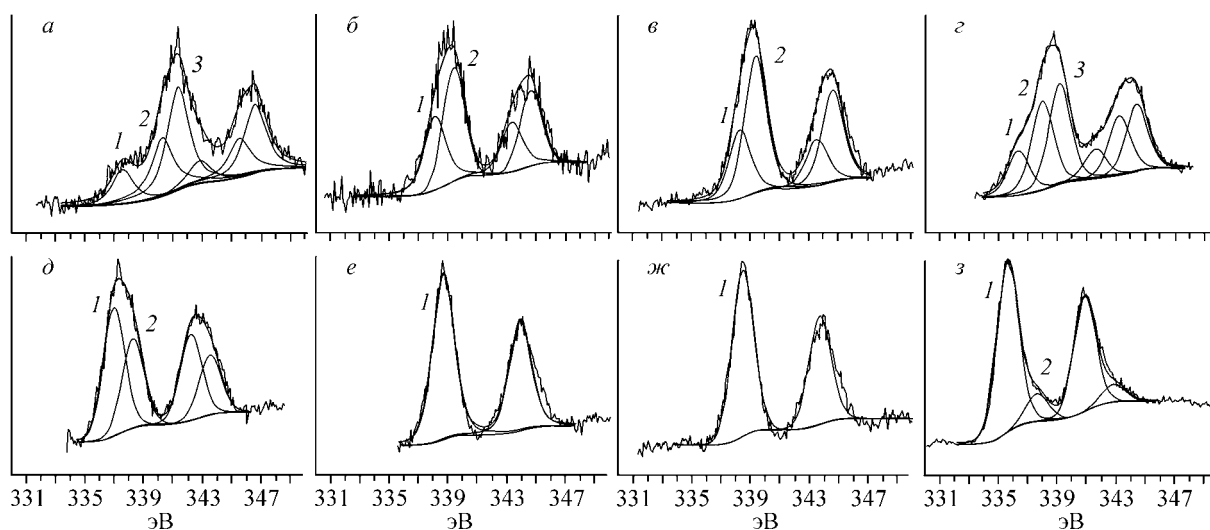


Рис. 4. Рентгеноэлектронные спектры  $Pd3d_{3/2,5/2}$  в комплексах: *a* —  $Pd(hfac)_2$ ; *б* —  $Pd(ptfac)_2$ ; *в* —  $Pd(btfac)_2$ ; *г* —  $Pd(dpm)$ ; *д* —  $Pd(dbm)_2$ ; *е* —  $Pd(bac)_2$ ; *ж* —  $Pd(acac)_2$ ; *з* —  $Pd$ (металл)

**$Pd(acac)_2$ .** Рентгеновский спектр  $Pd3d_{3/2,5/2}$  комплекса приведен на рис. 4, *ж*. В спектре наблюдаются две компоненты спин-дублета с междублетным расстоянием 5,2 эВ и шириной 1,8 эВ, отношение интенсивностей дублета  $I_{3/2} / I_{5/2} = 1,25$ . Энергия высокоинтенсивной компоненты 1  $E(Pd3d_{5/2}) = 338,5$  эВ. Сопоставление со спектром металлического палладия показывает, что энергия связи уровня  $Pd3d_{5/2}$  для комплекса  $Pd(acac)_2$  смещается в область высоких энергий связи на величину  $\sim 3,0$  эВ. Необходимо также отметить отсутствие в экспериментальном спектре линии в области энергии связи  $\sim 335,6$  эВ, отвечающей металлическому палладию, что может свидетельствовать об отсутствии разложения исследуемого вещества под действием рентгеновского излучения.

**$Pd(bac)_2$ .** Рентгеновский спектр  $Pd3d_{3/2,5/2}$  соединения приведен на рис. 4, *е*, при этом  $\Delta E = 1,8$  эВ, междублетное расстояние  $\sim 5,2$  эВ, отношение интенсивностей дублета  $I_{3/2} / I_{5/2} = 1,19$ .

**$Pd(hfac)_2$ ,  $Pd(ptfac)_2$  и  $Pd(btfac)_2$ .** В случае комплексов, содержащих в своем составе группы  $CF_3$ , обе компоненты спин-дублета  $3d_{3/2,5/2}$  имеют значительно большую ширину  $\sim 2,3$  эВ. В связи с этим было предпринято разложение экспериментальных спектров на несколько компонент. В процессе разложения были использованы параметры спектра чистого металла. Как видно, в спектрах  $Pd(ptfac)_2$  и  $Pd(btfac)_2$  можно выделить две компоненты (1, 2, рис. 4, *б*, *в*). Энергетическое положение длинноволновой компоненты 1 (338,2; 338,3 эВ) близко к энергии соответствующих линий в спектрах комплексов, не содержащих группы  $CF_3$  (см. табл. 2). Коротковолновая компонента 2 имеет большую энергию (339,4 эВ) (см. табл. 2) для комплексов, содержащих одну фторметильную группу. При анализе спектра  $Pd(hfac)_2$  (см. рис. 4, *а*) можно выделить три компоненты с постепенно увеличивающейся энергией связи. Две первые из них (1, 2) имеют энергии связи (337,6, 340,3 эВ), близкие к тем, которые наблюдаются в случае комплексов I и II групп (см. табл. 2).

Таким образом, анализ структуры рентгеноэлектронных спектров комплексов  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) показывает наличие процессов деструкции комплексов в процессе съемки спектров. При этом наименьшее изменение состава изучаемого вещества наблюдается для комплексов  $Pd(acac)_2$  и  $Pd(bac)_2$ . Для комплексов, содержащих группы  $CF_3$ , происходит разложение вещества, появляются компоненты, обусловленные наличием металлосодержащих частиц со структурой, близкой к комплексам первой группы с энергией связи  $\sim 338,0$ — $337,0$  эВ, а также и частиц, содержащих  $CF_3$ -радикалы, с энергией связи  $\sim 341,0$ — $339,0$  эВ.

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии наибольшей деструкции подвержены комплексы с лигандами *hfac* и *dpm*, в спектрах которых присутствуют три вида компонент,

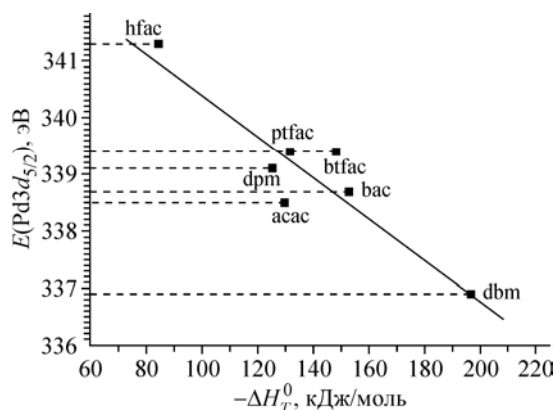


Рис. 5. Зависимость между энергиями связи внутреннего  $3d_{5/2}$ -уровня палладия в комплексах и энтальпией сублимаций

соответствующих различным металлосодержащим частицам соединений.

Результаты измерений химического сдвига внутренних уровней атомов, входящих в состав комплексов, а также данные теоретических расчетов характера распределения электронной плотности (эффективные заряды) на атомах комплексов показывают наличие существенной дифференциации зарядовых состояний атомов, входящих в со-

став хелатного цикла. При изменении природы радикальных групп  $R^1$  и  $R^2$  наблюдаются определенные вариации зарядовых состояний атомов и, как следствие, изменение энергии внутренних уровней атомов, входящих в состав комплекса. Таким образом, энергетическое положение отдельных линий в рентгеноэлектронных спектрах может быть непосредственно связано с зарядовым состоянием соответствующих атомов.

Из теоретических (см. табл. 1) и экспериментальных (см. табл. 2) данных видно, что наличие сильно электроотрицательных радикалов  $\text{CF}_3$  в составе комплекса приводит к увеличению энергии связи  $3d$ -уровня палладия, о чем свидетельствует увеличение положительного заряда на атоме металла. Соответствующим образом увеличивается абсолютная энергия  $01s$ -уровней, что также показывает уменьшение электронной плотности на атомах кислорода, входящих в первую координационную сферу атома-комплексобразователя. Таким образом, наличие в составе хелатного лиганда группы  $\text{CF}_3$  приводит к увеличению ионности связи ( $\text{M}-\text{O}$ ).

На рис. 5 проиллюстрирована корреляция между энергией связи  $3d_{5/2}$ -уровня палладия — атома комплексобразователя и теплотой сублимации  $\Delta H_T^0$  соответствующих комплексов по данным работы [ 1 ]. Рассмотрение данных по энергии внутренних уровней показывает, что между величинами  $E(\text{Pd}3d_{5/2})$  и  $\Delta H_T^0$  наблюдаются определенные соответствия: при увеличении абсолютной энергии уровня, т.е. при уменьшении результирующей электронной плотности на атоме палладия (увеличение положительного заряда), летучесть комплексов увеличивается. Аналогичные корреляции наблюдались нами ранее при изучении рентгеноэлектронных спектров  $\beta$ -дикетонатов меди и алюминия [ 17 ].

#### РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Кристаллы комплексов  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов принято относить к молекулярным, в которых молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми силами. Структурные единицы-комплексы, образующие кристалл, считаются электрически нейтральными. Кулоновской составляющей взаимодействия в соответствующих кристаллах пренебрегают [ 2 ]. Однако в случае близких контактов комплексов в молекулярных кристаллах вполне возможно кулоновское взаимодействие молекул-комплексов. Вследствие этого изменение зарядового состояния атомов в отдельных плоских молекулах, образующих кристалл, при варьировании природы заместителей  $R^1$  или  $R^2$  будет влиять на электростатическую составляющую энергии взаимодействия молекул в кристалле. Поэтому изменение летучести комплексов, а значит, и энтальпии парообразования  $\Delta H_T^0$  в ряду изучаемых  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Pd}(\text{II})$  будет зависеть не только от ван-дер-ваальсовых, но и от электростатических взаимодействий молекул в кристалле.

Энергетическое положение внутренних уровней атомов, входящих в состав изучаемых комплексов, зависит как от электронной плотности на соответствующем атоме, так и от природы и особенностей пространственного расположения окружающих атомов и молекул [ 7 ].



Обычно эта зависимость для изолированной молекулы описывается соотношением

$$E_{\text{св.мол.}} = kq_A + \sum_{i \neq A} (q_i/R_i), \quad (1)$$

где  $k$  — некоторая постоянная, зависящая от кулоновского взаимодействия между остовными и валентными электронами;  $q_A$  — эффективный заряд атома  $A$ ;  $R_i$  — расстояние между  $i$ -м атомом и атомом  $A$ .

Для изучаемых комплексов  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) (см. рис. 3) энергия связи внутренних уровней атомов, входящих в состав комплексов, будет определяться не только зарядами атомов ближайшего окружения, входящих в состав хелатных лигандов, но и зарядами на других молекулах-комплексах, образующих кристаллическую решетку изучаемого химического соединения. В этой связи в соотношении (1) необходимо учитывать как кулоновское, так и мультипольные взаимодействия внутренних электронов рассматриваемого атома с окружающими молекулами:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{св.мол.}} + E_{\text{крист}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{св.мол.}}$  — величина, определяемая соотношением типа (1), а  $E_{\text{крист}}$  — энергия, обусловленная электростатическим взаимодействием внутреннего электрона атома  $A$  с зарядами и мультиполями, локализованными на молекулах окружения и входящими в состав кристаллической решетки. Таким образом, энергии связи электронов внутренних уровней атомов в составе комплексов и изучаемых кристаллических веществ будут зависеть как от распределения зарядов в отдельных молекулах, так и от их взаимодействия в кристаллах. Поэтому можно ожидать наличия определенных корреляций между энергией связи внутренних уровней атомов и энергией взаимодействия молекул-комплексов в кристаллической решетке.

Возможная корреляция показана на рис. 5. Видно, что наибольшее значение энергии связи наблюдается для комплекса Pd(hfac)<sub>2</sub>, лиганды которого содержат высокоэлектроотрицательные радикальные группы  $R^1 = R^2 = \text{CF}_3$ . По мере замены этих радикалов на менее электроотрицательные  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  энергия внутренних уровней палладия уменьшается, а энтальпия увеличивается. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предположение, что увеличение энергии связи внутреннего уровня металла в рассматриваемом ряду  $\beta$ -дикетонатных комплексов палладия свидетельствует о значительной дифференциации зарядовой плотности в комплексе по мере перехода к электроотрицательным заместителям, что должно приводить к увеличению электростатического отталкивания отдельных соседних молекул, образующих стопки в кристаллах и, как следствие, к уменьшению энтальпии испарения и увеличению летучести рассматриваемых комплексов. Таким образом, увеличение результирующей электронной плотности (уменьшение энергии уровня Pd3d<sub>5/2</sub>) коррелирует с увеличением энтальпии парообразования.

Замещение алкильных радикалов в хелатных лигандах на фенильные, которые являются причиной существенного снижения летучести соединений [13, 14], приводит к уменьшению энергии связи внутренних уровней атома металла и увеличению значений энтальпии (см. рис. 5). Наличие фенильных колец и соответствующего типа упаковки молекул в кристаллах (стопки, сетки) [2] приводят к дополнительным межмолекулярным взаимодействиям в кристаллах  $\beta$ -дикетонатов Pd(II) с участием  $\pi$ -системы радикалов  $R^1$  и  $R^2$ , что, по всей видимости, и является причиной снижения летучести данных комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32115).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.И., Стабников П.А., Гранкин В.М. и др. // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 8. – С. 614 – 620.
2. Стабников П.А., Игуменов И.К., Белослудов В.Р. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – **2**, № 1. – С. 37.
3. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Тюкалевская Н.М. // Координац. химия. – 1988. – **14**, № 1. – С. 67 – 74.

4. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982.
5. Хобза П., Заградник Р. Молекулярные комплексы: Роль ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. – М.: Мир, 1989.
6. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
7. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. – М.: Химия, 1984.
8. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры / ИНХ СО РАН. – Новосибирск, 2003.
9. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971.
10. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. – 1972. – **5**, N 12. – P. 4709 – 4714.
11. Jaguar 6.5, Schrodinger Inc. – Portland OR. – 2005.
12. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Design Autom. News. – 1993. – **8**. – P. 31 – 37.
13. Вуков А.Ф., Семьянников Р.Р., Игуменов И.К. // J. Therm. Anal. – 1992. – **38**. – P. 1463 – 1475.
14. Семьянников П.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук / ИНХ СО РАН. – Новосибирск, 1988.
15. Семьянников Р.Р., Гранкин В.М., Вуков А.Ф., Игуменов И.К. // J. Physique IV. – 1995. – **5**. – P. C5205 – 5211.
16. Wagner C.D., Naumkin A.V., Vass A. et al. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database into NIST standard reference database 20, Version 3.4 (Web Version).
17. Худорожко Г.Ф., Мазалов Л.Н., Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В. // Координац. химия. – 1980. – **6**, № 3. – С. 358 – 360.